



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104379502 B

(45)授权公告日 2016.08.24

(21)申请号 201380032566.6

(22)申请日 2013.06.17

(30)优先权数据

2012-154206 2012.07.10 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.12.19

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/066566 2013.06.17

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/010372 JA 2014.01.16

(73)专利权人 三菱瓦斯化学株式会社

地址 日本东京都

专利权人 国立大学法人九州大学

(72)发明人 石原达己 茂田耕平 井浦克弘

加藤贤治 奥田典和

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.

C01B 15/029(2006.01)

B01J 23/52(2006.01)

(56)对比文件

CN 102219189 A, 2011.10.19,

WO 2009155199 A2, 2009.12.23,

Kohei SHIGETA等人.TiO₂ Tanji Pd-Au

Shokubai ni yoru H₂ kara no Chokusetsu

H202 Gosei.《Dai 105 Kai Shokubai Toronkai

Toronkai A Yokoshu》.2010,123.

审查员 任乐

权利要求书2页 说明书10页

(54)发明名称

过氧化氢的制造方法

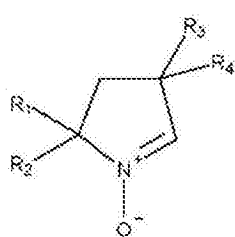
(57)摘要

本发明目的是提供一种纯化负担不过剩、无需过大的制造设备就能够以工业上、经济上可满意的水准制造过氧化氢的方法。本发明是使氢气与氧气在反应介质中在贵金属催化剂和自由基清除剂的存在下发生反应从而制造过氧化氢的方法。

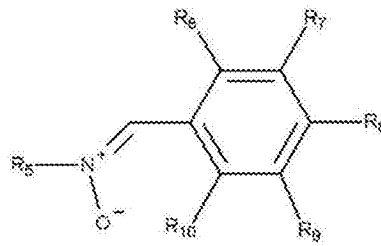
1. 一种过氧化氢的制造方法, 其中, 使氢气与氧气在反应介质中在贵金属催化剂和自由基清除剂的存在下发生反应,

其中, 所述自由基清除剂为硝酮化合物、亚硝基化合物、二硫代氨基甲酸盐衍生物或抗坏血酸衍生物。

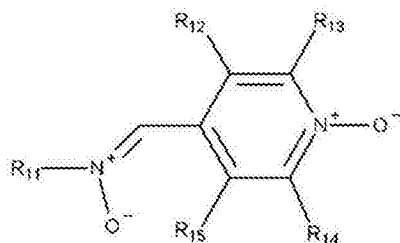
2. 根据权利要求1所述的过氧化氢的制造方法, 其中, 所述自由基清除剂为下述通式(1)、(2)或(3)所表示的硝酮化合物; 下述通式(4)所表示的亚硝基化合物; 下述通式(5)所表示的二硫代氨基甲酸盐衍生物或下述式(6)所表示的化合物:



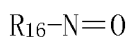
(1)



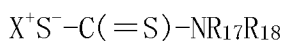
(2)



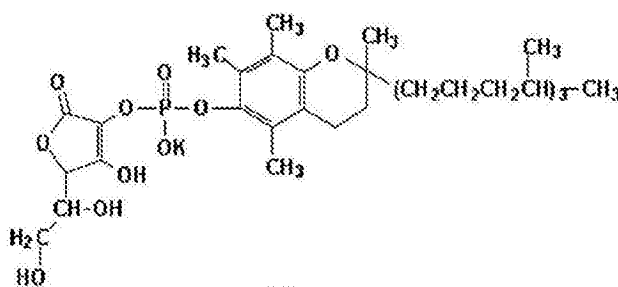
(3)



(4)



(5)



(6)

通式(1)中, R_1 和 R_2 分别独立地为任选具有支链的碳数1~10的烷基、磷酸基或磷酸酯基;

R_3 和 R_4 分别独立地为氢、任选具有支链的碳数1~10的烷基、任选具有支链且任选被羟基或氨基取代的碳数1~10的烷基、2-氧代-1-吡啶基甲基或氨基;

通式(2)中, R_5 为任选具有支链的碳数1~10的烷基,

$R_6 \sim R_{10}$ 分别独立地为氢或任选具有支链的碳数1~10的烷基;

通式(3)中, R_{11} 为任选具有支链的碳数1~10的烷基,

R₁₂~R₁₅分别独立地为氢或任选具有支链的碳数1~10的烷基；

通式(4)中,R₁₆为任选具有支链的碳数1~10的烷基,或者任选被卤素、磺酸基或任选具有支链的碳数1~10的烷基取代的碳数6~20的芳基；

通式(5)中,R₁₇和R₁₈分别独立地为任选具有支链且任选被羟基取代的碳数1~10的烷基或者任选具有支链的碳数1~10的羧基烷基；

X⁺为阳离子。

3.根据权利要求2所述的过氧化氢的制造方法,其中,所述通式(1)中,R₁和R₂为甲基,R₃和R₄分别独立地为甲基、氢、2-氧代-1-吡啶基甲基或氨基；

所述通式(2)中,R₅为甲基、乙基、异丙基、正丙基、环丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基或环丁基,R₆~R₁₀为氢；

所述通式(3)中,R₁₁为叔丁基,R₁₂~R₁₅为氢；

所述通式(4)中,R₁₆为叔丁基、3,5-二溴-1-磺基苯基或2,3,5,6-四甲基苯基；

所述通式(5)中,R₁₇和R₁₈分别独立地为甲基、乙基或羧基甲基,X⁺为钠离子。

4.根据权利要求1所述的过氧化氢的制造方法,其中,所述自由基清除剂为5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物或N-叔丁基-α-苯基硝酮。

5.根据权利要求1~4中任一项所述的过氧化氢的制造方法,其中,所述自由基清除剂的用量相对于所述反应介质100重量份为0.01~0.05重量份。

6.根据权利要求1~4中任一项所述的过氧化氢的制造方法,其中,所述贵金属催化剂是使选自由铂、钯、银以及金组成的组中的至少一种金属负载于二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、氧化钛或氧化锆而成的催化剂。

7.根据权利要求5所述的过氧化氢的制造方法,其中,所述贵金属催化剂是使选自由铂、钯、银以及金组成的组中的至少一种金属负载于二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、氧化钛或氧化锆而成的催化剂。

过氧化氢的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及在自由基清除剂的存在下使氢气与氧气直接反应来制造过氧化氢的方法。

背景技术

[0002] 过氧化氢具有氧化能力而拥有强力的漂白/杀菌作用,因此被用作纸、纸浆、纤维等的漂白剂、杀菌剂,另外,其也是被广泛用于以环氧化和羟化为首的氧化反应中的重要工业产品。

[0003] 进而,过氧化氢被用于半导体产业中半导体基板等的表面的清洁,铜、锡以及其它铜合金表面的化学抛光,以及电子电路的蚀刻等。而且,过氧化氢的分解产物为水和氧气,因此从绿色化学的观点出发赋予其重要的位置,作为氯系漂白剂的代替材料也受到关注。

[0004] 作为现有过氧化氢的制造方法,已知有蒽醌法、电解法、利用异丙醇进行氧化的方法等,工业上主要采用蒽醌法。但是,蒽醌法为如下所述的多步骤方法:其包括蒽醌的加氢、利用空气进行氧化、将利用水生成的过氧化氢提取、进而纯化、浓缩等。因此,该方法的设备投资变高、大量使用能源、以及将用于溶解蒽醌的有机溶剂向大气中排放,因此无法说其是理想的过氧化氢的制造方法。

[0005] 作为解决上述问题点的方法,有在反应介质中使用催化剂而由氧气与氢气直接制造过氧化氢的方法。例如提出了:在水与酸与非酸性的含氧有机化合物的存在下,相对于在液相中作为金属成分而含有金、铂或钯的固体催化剂,使氢气与氧气接触来制造过氧化氢的方法,已知在一定程度上生成过氧化氢(专利文献1)。

[0006] 在使用这种贵金属催化剂由氧气与氢气直接制造过氧化氢的方法中,前述催化剂还会作为过氧化氢的分解催化剂而起作用,因此还会同时发生所生成的过氧化氢的分解。因此,这样的方法中大多使用某些化合物来抑制分解,专利文献1中提出了:除了前述非酸性的含氧有机化合物之外,还要使硫酸根离子、氯离子、溴离子等离子存在于反应介质的液相中。

[0007] 专利文献2公开了:在反应介质中由氢气与氧气接触性地制造过氧化氢的方法中,使用负载于氧化物载体的铂族金属催化剂的过氧化氢的制造方法。该文献报告了:关于反应介质通常以水为宜,为了抑制生成的过氧化氢的分解,可适宜地使用盐酸水溶液、氢溴酸水溶液、磷酸水溶液、硫酸水溶液等,尤其是盐酸水溶液、氢溴酸水溶液。另外记载了还能适宜地采用作为代替盐酸水溶液的氯化物离子成分的氯化钠、氯化钾等与氢离子成分即硫酸、磷酸等的混合水溶液的组合。进而记载了还能适宜地采用作为代替氢溴酸水溶液的溴化物离子成分的溴化钠、溴化钾等与氢离子成分即硫酸、磷酸等的混合水溶液的组合。

[0008] 专利文献3中提出了在搅拌型反应器中由氢气与氧气直接制造过氧化氢水溶液的方法,该方法在氢气与氧气分别为小气泡的形态下添加无机酸以预先达到酸性,并以一定的摩尔比设定氢气与氧气的导入量。该文献还记载了前述水性反应介质可包含针对过氧化氢的稳定剂(例如,膦酸盐或锡)以及分解抑制剂(例如,卤化物)。进而,前述文献中记载了:

卤化物之中的溴化物为特别优选的分解抑制剂,有利的是与游离状态的溴(Br_2)组合使用。

[0009] 专利文献4中公开了通过直接合成法来制造有机过氧化氢溶液或有机过氧化氢水溶液的方法,此时,该制造方法中,使含有氢气与氧气的非爆炸性气态混合物与液体反应介质导通至由包含贵金属催化剂的混合物构成的固定床。另外,该文献公开了前述液体反应介质含有强酸和卤化物。

[0010] 专利文献5中公开了由氢气与氧气利用在三相体系中的非均相催化剂作用来直接合成过氧化氢的水溶液的方法,该直接合成方法中,氢气与氧气在以颗粒状态悬浊于液体水相的固态非均相催化剂的表面直接反应,该催化剂由选自纯钯或者钯与至少1种其它贵金属的组合中的金属化合物构成。进而,该文献公开了:该方法中前述金属化合物负载在包含选自二氧化锆和超酸性二氧化锆中的至少1种化合物的载体上,前述液体水相以相对于水相为0.05~3mmol/升的浓度含有溴化物离子,且其pH值为0~4的范围。

[0011] 现有技术文献

[0012] 专利文献

[0013] 专利文献1:日本特公昭40-19006号公报

[0014] 专利文献2:日本特许第3394043号公报

[0015] 专利文献3:日本特表2002-503617号公报

[0016] 专利文献4:日本特表2007-537119号公报

[0017] 专利文献5:日本特开平05-213607号公报

发明内容

[0018] 发明要解决的问题

[0019] 在所述的现有过氧化氢的直接制造方法中主要采用了虽然其作用机理尚未明确,但通过使卤素离子在反应介质中存在来抑制所生成的过氧化氢的分解、提高过氧化氢收率的方法。

[0020] 但是,使用卤素离子来进行过氧化氢的制造时,为了以过氧化氢的产品形式出货,必须去除该卤素离子,尤其是用于半导体用超纯过氧化氢用途时,纯化去除的负担变大、制造设备变得过大。另外,根据卤素离子的浓度,有时发生腐蚀作为反应装置构造材料的不锈钢等。

[0021] 这样地使用卤素离子作为分解抑制剂的过氧化氢的工业制造方法的现状是,其受到种种的限制,达不到经济上能满意的水准。

[0022] 本发明目的是提供一种纯化负担不过剩、无需过大的制造设备就能够以工业上、经济上可满意的水准制造过氧化氢的方法。

[0023] 用于解决问题的方案

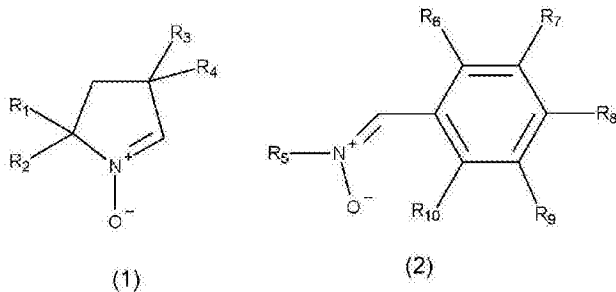
[0024] 本发明人等为了解决上述课题而对卤素以外的其它具有抑制过氧化氢分解的效果的化合物进行了深入研究,结果发现,自由基清除剂对于抑制过氧化氢的分解而言是有用的,能够作为卤素的代替手段,从而完成了本发明。

[0025] 即,上述课题能通过以下的本发明来解决。

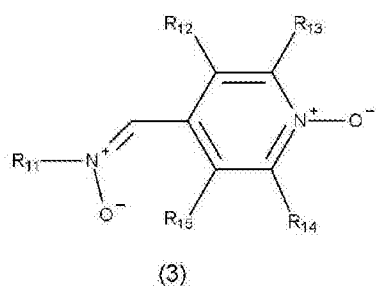
[0026] <1>一种过氧化氢的制造方法,其中,使氢气与氧气在反应介质中在贵金属催化剂和自由基清除剂的存在下发生反应。

[0027] <2>根据<1>所述的过氧化氢的制造方法,其中,前述自由基清除剂为硝酮化合物、亚硝基化合物、二硫代氨基甲酸盐衍生物或抗坏血酸衍生物。

[0028] <3>根据<1>或<2>所述的过氧化氢的制造方法,其中,前述自由基清除剂为下述通式(1)、(2)或(3)所表示的硝酮化合物;下述通式(4)所表示的亚硝基化合物;下述通式(5)所表示的二硫代氨基甲酸盐衍生物或者下述式(6)所表示的化合物:



[0029]

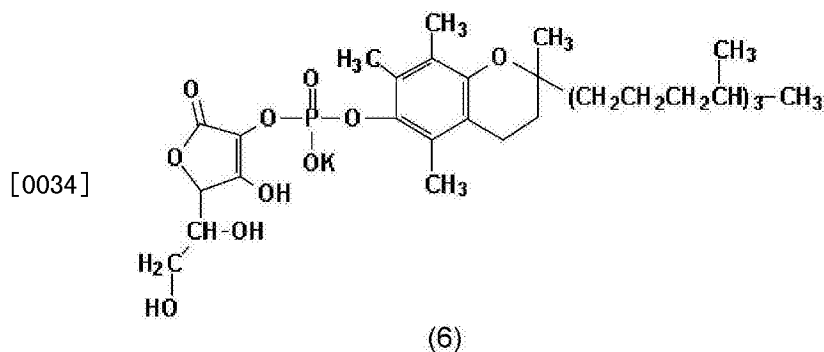


[0030] $R_{16} \text{---} N=O$

[0031] (4)

[0032] $X^+S^-C(=S)-NR_{17}R_{18}$

[0033] (5)



[0035] (通式(1)中, R_1 和 R_2 分别独立地为任选具有支链的碳数1~10的烷基、磷酸基或磷酸酯基, R_3 和 R_4 分别独立地为氢、任选具有支链的碳数1~10的烷基、任选具有支链且任选被羟基或氨基取代的碳数1~10的烷基、2-氧代-1-吡啶基甲基或氨基;通式(2)中, R_5 为任选具有支链的碳数1~10的烷基, $R_6 \sim R_{10}$ 分别独立地为氢或任选具有支链的碳数1~10的烷基;通式(3)中, R_{11} 为任选具有支链的碳数1~10的烷基, $R_{12} \sim R_{15}$ 分别独立地为氢或任选具有支链的碳数1~10的烷基;通式(4)中, R_{16} 为任选具有支链的碳数1~10的烷基,或者任选被卤素、磺酸基或任选具有支链的碳数1~10的烷基取代的碳数6~20的芳基;通式(5)中, R_{17} 和 R_{18} 分别独立地为任选具有支链且任选被羟基取代的碳数1~10的烷基或任选具有支

链的碳数1~10的羧基烷基, X^+ 为阳离子。)

[0036] <4>根据<3>所述的过氧化氢的制造方法,其中,前述通式(1)中, R_1 和 R_2 为甲基, R_3 和 R_4 分别独立地为甲基、氢、2-氧代-1-吡啶基甲基或氨基;前述通式(2)中, R_5 为甲基、乙基、异丙基、正丙基、环丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基或环丁基, $R_6 \sim R_{10}$ 为氢;前述通式(3)中, R_{11} 为叔丁基, $R_{12} \sim R_{15}$ 为氢;前述通式(4)中, R_{16} 为叔丁基、3,5-二溴-1-磺基苯基或2,3,5,6-四甲基苯基;前述通式(5)中, R_{17} 和 R_{18} 分别独立地为甲基、乙基或羧基甲基, X^+ 为钠离子。

[0037] <5>根据<1>~<4>中任一项所述的过氧化氢的制造方法,其中,前述自由基清除剂为5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物或N-叔丁基- α -苯基硝酮。

[0038] <6>根据<1>~<5>中任一项所述的过氧化氢的制造方法,其中,前述自由基清除剂的用量相对于前述反应介质100重量份为0.01~0.05重量份。

[0039] <7>根据<1>~<6>中任一项所述的过氧化氢的制造方法,其中,前述贵金属催化剂是使选自铂、钯、银以及金组成的组中的至少一种金属负载于二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、氧化钛或氧化锆而成的催化剂。

[0040] 发明的效果

[0041] 根据本发明的制造方法,通过使用以往从未想过要使用的自由基清除剂,从而使过氧化氢的纯化负担不过剩,另外无需过大的制造设备,能够达到工业上、经济上可满意的水准。

具体实施方式

[0042] 以下,针对本发明的过氧化氢的制造方法进行详细说明。

[0043] 本发明的特征在于,使氢气与氧气在反应介质中在贵金属催化剂和自由基清除剂的存在下发生反应。

[0044] <自由基清除剂>

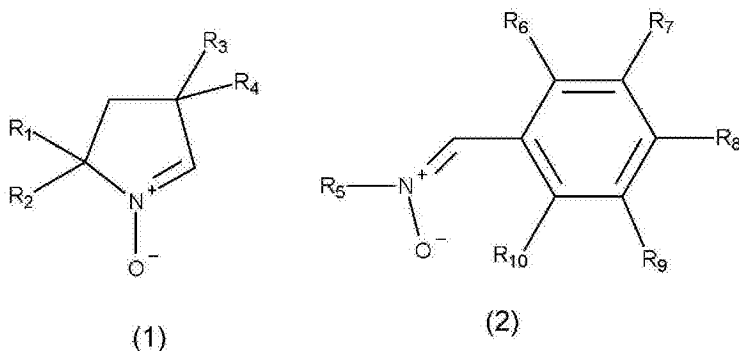
[0045] 以现有的蒽醌法为代表的过氧化氢的直接合成法中,贵金属催化剂在具有生成过氧化氢的活性的同时,还具有分解反应的活性,因而抑制该分解是重要的。过氧化氢的分解机理基于伴随着过氧化氢中的氧-氧键的断裂而产生OH自由基。通过产生OH自由基,周围存在的过氧化氢的氢自由基被夺取,从而进行链式的分解反应。

[0046] 本发明人等认为若能够清除通过上述反应产生的OH自由基,或许能够抑制周围的过氧化氢分解的进行,从而想到若使用自由基清除剂则能抑制过氧化氢的分解。

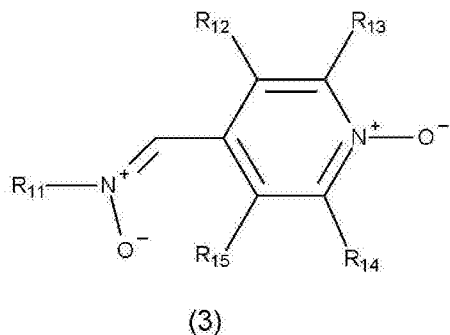
[0047] 可以认为自由基清除剂通过清除过氧化氢在贵金属催化剂表面分解而产生的OH自由基,并形成自由基清除剂-OH加合物,从而抑制分解反应蔓延至周围的过氧化氢。自由基清除剂的寿命为数分钟至数小时,即使是寿命短的自由基清除剂也有能延迟链式分解反应的效果。

[0048] 作为这样的自由基清除剂,作为其代表物,可以举出硝酮化合物、亚硝基化合物、二硫代氨基甲酸盐衍生物以及抗坏血酸衍生物。这些自由基清除剂可为盐的形态,另外能够为水合物时也可为该形态。作为前述盐,可以举出钠盐、钾盐等。

[0049] 作为前述硝酮化合物,可以举出下述通式(1)~(3)所表示的化合物。

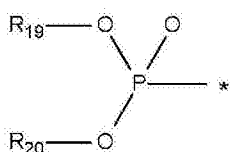


[0050]



[0051] 通式(1)中, R_1 和 R_2 分别独立地为任选具有支链的碳数1~10的烷基、磷酸基或磷酸酯基。

[0052] 作为前述磷酸酯基, 可以举出种种的结构, 例如可以举出下述结构。



[0053]

[0054] 该式中, “*”表示向吡咯啉环的键合点, R_{19} 和 R_{20} 分别独立地为任选具有支链的碳数1~10的烷基, 或者 R_{19} 和 R_{20} 可以一起与键合于它们的O以及键合于O的P共同形成5~6元环, 像这样形成的环任选被任选具有支链的碳数1~10的烷基取代。由获得硝酮化合物的容易性等观点出发, 作为 R_{19} 和 R_{20} , 优选为碳数1~10的烷基, 特别优选为乙基, 另外, 还优选的是, R_{19} 和 R_{20} 一起与键合于它们的O以及键合于O的P共同形成6元环, 且该环上任意地取代有甲基。

[0055] 以上说明中, 从抑制过氧化氢分解的效果和获得硝酮化合物的容易性的观点出发, 在通式(1)中, 作为 R_1 和 R_2 , 优选为甲基。

[0056] 另外, 在上述通式(1)中, R_3 和 R_4 分别独立地为氢、任选具有支链的碳数1~10的烷基、任选具有支链且任选被羟基或氨基取代的碳数1~10的烷基、2-氧代-1-吡啶基甲基或氨基, 从获得硝酮化合物的容易性的观点出发, 作为 R_3 和 R_4 , 优选为甲基、氢、2-氧代-1-吡啶基甲基以及氨基。

[0057] 在上述通式(2)中, R_5 为任选具有支链的碳数1~10的烷基, 从获得硝酮化合物的容易性的观点出发, 作为 R_5 , 优选为甲基、乙基、异丙基、正丙基、环丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基以及环丁基。

[0058] 另外, 在通式(2)中, R_6 ~ R_{10} 分别独立地为氢或任选具有支链的碳数1~10的烷基,

从获得硝酮化合物的容易性的观点出发, $R_6 \sim R_{10}$ 优选为氢。

[0059] 在上述通式(3)中, R_{11} 为任选具有支链的碳数1~10的烷基, 从获得硝酮化合物的容易性的观点出发, 作为 R_{11} , 优选为叔丁基。

[0060] 另外, 在通式(3)中, $R_{12} \sim R_{15}$ 分别独立地为氢或任选具有支链的碳数1~10的烷基, 从获得硝酮化合物的容易性的观点出发, $R_{12} \sim R_{15}$ 优选为氢。

[0061] 接着, 作为以自由基清除剂的形式列举的亚硝基化合物, 可以举出下述通式(4)所表示的化合物。

[0062] $R_{16} - N=O$

[0063] (4)

[0064] 在该式中, R_{16} 为任选具有支链的碳数1~10的烷基; 或者任选被卤素、磺酸基或任选具有支链的碳数1~10的烷基取代的碳数6~20的芳基。前述芳基被烷基取代时, 烷基的碳数不计入芳基的碳数。

[0065] 从获得亚硝基化合物的容易性、抑制过氧化氢分解的效果的观点出发, 作为 R_{16} , 优选为叔丁基、3,5-二溴-1-磺基苯基以及2,3,5,6-四甲基苯基。

[0066] 作为以自由基清除剂的形式列举的二硫代氨基甲酸盐衍生物, 可以举出下述通式(5)所表示的化合物。

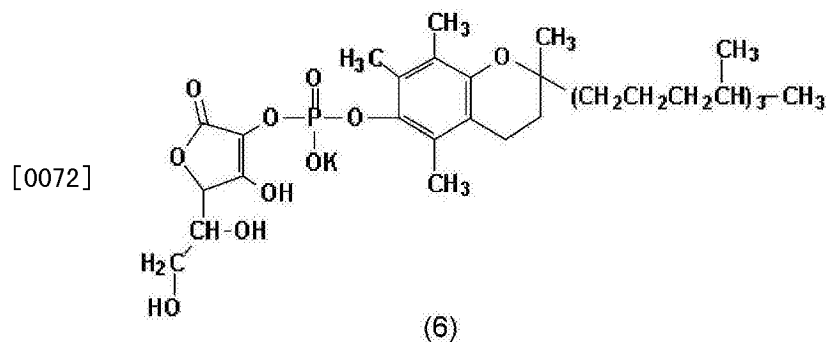
[0067] $X^+ S^- - C(=S) - NR_{17}R_{18}$

[0068] (5)

[0069] 该式中, R_{17} 和 R_{18} 分别独立地为任选具有支链且任选被羟基取代的碳数1~10的烷基、或者任选具有支链的碳数1~10的羧基烷基, X^+ 为阳离子。需要说明的是, 羧基的碳数不计入羧基烷基的碳数。

[0070] 从获得二硫代氨基甲酸盐衍生物容易性和抑制过氧化氢分解的效果的观点出发, 作为 R_{17} 和 R_{18} , 优选为甲基、乙基以及羧基甲基, 作为 X^+ , 优选为钠离子。

[0071] 接着, 作为以自由基清除剂的形式列举的抗坏血酸衍生物, 可以举出下述式(6)所表示的化合物。



[0073] 以上说明的自由基清除剂均为公知的化合物, 可利用公知的方法来合成。

[0074] 另外, 作为以上列举的硝酮化合物、亚硝基化合物以及二硫代氨基甲酸盐衍生物的更为具体的例子, 可以举出: 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMP0)、N-叔丁基- α -苯基硝酮(PBN)、3,3,5,5-四甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(M4P0)、2-甲基-2-亚硝基丙烷、3,5-二溴-4-亚硝基苯磺酸酯、 α -(4-吡啶基-1-氧化物)-N-叔丁基硝酮、5-(二乙氧基磷酰基)-5-甲基-1-吡咯啉-N-氧化物、1-亚硝基-2,3,5,6-四甲基苯、2-(5,5-二甲基-2-氧代-2 λ 5-[1,3,2]二氧磷杂环己烷-2-基)-2-甲基-3,4-二氢-2H-吡咯-1-氧化物、5-二乙氧基磷酰基-5-

甲基-1-吡咯啉-N-氧化物、N,N-二乙基二硫代氨基甲酸钠三水合物、N-(二硫代羧基)肌氨酸二钠盐二水合物、以及N-甲基-D-葡萄糖胺二硫代氨基甲酸钠、5,5-二甲基-3-羟基甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(#HMDMPO)、3-(2-氧代-1-吡啶基甲基)-5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(3PMDMPO)、以及3,5,5-三甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(3MDMPO)。

[0075] 作为自由基清除剂,从抑制过氧化氢分解的效果的观点出发,优选为硝酮化合物,特别优选为5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物和N-叔丁基- α -苯基硝酮。

[0076] 另外,本发明中,自由基清除剂的用量相对于反应介质100重量份优选为0.01~0.05重量份。更优选的是,相对于反应介质100重量份使用自由基清除剂0.02~0.04重量份。

[0077] <卤素/卤素离子>

[0078] 本发明中,为了抑制过氧化氢的分解,可以使用以往使用的卤素或卤素离子,但从纯化成本等的观点出发,优选的是,将其用量设为不损害本发明效果的范围、或者不使用。

[0079] <贵金属催化剂>

[0080] 本发明中,作为用于合成过氧化氢的贵金属催化剂,可以没有特别限制地使用现有公知的贵金属催化剂。

[0081] 作为前述贵金属催化剂,从催化剂活性的观点出发,优选使用选自铂、钯、银以及金组成的组中的至少1种,更优选使用钯和/或金。

[0082] 此处,使用钯/金催化剂时,钯与金的摩尔比(钯/金)优选为0.1~10,更优选为1~5。

[0083] 另外,为了提高催化效率和反应效率,优选使贵金属负载于二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、氧化钛或氧化锆等载体。作为载体,优选使用氧化钛。

[0084] 作为使上述贵金属负载于载体的方法,可以没有特别限制地采用现有公知的方法,优选为含浸法或离子交换法。作为前述含浸法,可以采用蒸发干固法、平衡吸附法、孔隙填充法等。

[0085] 关于前述贵金属负载于载体的量,相对于载体100重量份,贵金属优选为0.01~10重量份,更优选为0.05~5重量份。而且,在本发明的过氧化氢的制造方法中,贵金属催化剂(被负载于载体时为负载催化剂)的用量相对于1L反应介质优选为1~100g,相对于1L更优选为1~40g。

[0086] <反应介质>

[0087] 本发明的过氧化氢的制造方法通常在液相的反应介质中实施。反应介质只要不妨碍氢气与氧气的反应,就可以没有特别限制地使用。这样的反应介质是本领域技术人员所公知的。

[0088] 作为前述反应介质的例子,可以举出水,甲醇、乙醇等醇,丙酮等酮,以及它们的混合溶剂。这些当中,优选为水和醇。

[0089] 进而,这些反应介质也可以为了调整pH、提高稳定剂效果或气体溶解性等而含有添加物,例如可以含有磷酸、硫酸等酸,氟系不活性液体等。反应介质含有这些添加物时,反应介质的重量计为包含添加物的重量。

[0090] <反应条件>

[0091] 本发明中,通过使氢气与氧气在以上说明的反应介质中在上述自由基清除剂的存

在下直接反应来合成过氧化氢。

[0092] 该反应可以通过设定高的压力来提高过氧化氢的收率,因此通常使用具有耐压性的高压釜等反应装置来实施。

[0093] 前述反应装置可以使用搅拌槽型、气泡塔型、固定床型、微型反应器等任意类型,另外,反应可以以间歇式或连续式来进行。前述反应装置具备气体导入部和气体放出部,进而通常具备温度计和压力计等。

[0094] 另外,本发明的反应中,有时会使用腐蚀性的卤素,因此作为反应装置可适宜地使用由Teflon(注册商标)内衬的不锈钢、铬镍铁合金或哈氏合金(Hastelloy)形成的反应装置。另一方面,本发明中,由于不使用卤素也能够制造过氧化氢,因此可以使用由不锈钢、搪瓷形成的廉价反应装置,在经济上是有利的。

[0095] 本发明中,合成过氧化氢时的氢气与氧气的反应温度优选为0~100℃,特别优选为5~50℃的范围。反应的压力没有特别地限制,优选为大气压~10MPa,特别优选为大气压~2MPa。另外,反应时间通常为0.01~100小时,优选为0.5~10小时。

[0096] 另外,氢气与氧气的流量优选的是,避开爆炸范围且氧气相对于氢气达到过量的比例(例如氢气与氧气的流量的体积比例达到1:2~1:10的比例)。进而,从安全性的观点出发,为了进一步降低爆炸的危险性,优选稀释氢气与氧气。此时能够使用的稀释气体为不影响氢气与氧气反应的不活性气体,例如可以使用氮气、氩气以及氦气。从成本的观点出发,优选为氮气。需要说明的是,氧气也可以用压缩空气稀释而以氧气混合气体的形式来使用。

[0097] 另外,这些气体从反应效率的观点出发通常被导入至液相、即反应溶液中。

[0098] 自由基清除剂可以预先溶解在反应介质中,并将其导入至反应装置,也可以将反应介质、自由基清除剂分别依次导入至反应装置。

[0099] 实施例

[0100] 以下,基于实施例和比较例来更具体地说明本发明,但本发明不限于以下的实施例。

[0101] 以下的实施例和比较例中,过氧化氢的收率等各种评价按以下的方式进行。

[0102] (1)通过下式计算氢气的反应率。

[0103] 氢气的反应率=(所消耗的氢气量)÷(所通入的氢气总量)

[0104] 需要说明的是,所消耗的氢气量是通过利用气相色谱仪(使用仪器:商品名“GC-8A”,岛津制作所制)测定未反应而残留的氢气量,并将其除以所通入的氢气总量来求得的。

[0105] (2)通过下式计算过氧化氢的选择率。

[0106] 过氧化氢的选择率=[(由反应生成的过氧化氢的摩尔量)÷(由所消耗的氢气量算出的过氧化氢的理论生成摩尔量)]

[0107] 需要说明的是,关于所生成的过氧化氢的摩尔量,在过氧化氢的合成反应结束后,从反应溶液中取出一部分,用硫酸氧钛作为过氧化氢的显色剂,使用紫外可见分光光度计(商品名:V-550,日本分光株式会社制)测定的。

[0108] (3)通过下式计算过氧化氢的收率。

[0109] 过氧化氢的收率=(氢气的反应率)×(过氧化氢的选择率)

[0110] 将针对实施例和比较例的以上各种评价结果总结在后述的表1中。

[0111] (实施例1)

[0112] 向200ml乙醇与水的混合溶剂(水:乙醇=1:1)中加入2g乙二酸并搅拌。向其中加入SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CO.,LTD.制造的10g二氧化钛、0.05g HAuCl_4 以及0.12g PdCl_2 ,使用李比希冷凝器在80℃下回流1小时。

[0113] 1小时后,将悬浊溶液移至300ml烧杯,加热将溶剂去除。之后使得到的固体在85℃的干燥机中干燥2天,整粒为0.5~1.8mm并用于实验。

[0114] 实验中,向具备搅拌装置和气体导管且以Teflon(注册商标)为内衬的270ml高压釜中加入上述制造的Au/Pd负载二氧化钛催化剂1.125g、反应溶液270ml(含有0.5mM磷酸和2mM DMP0(5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物),反应介质为水)。

[0115] 将高压釜内温度调整为10℃,将气体以150ml/分钟(氢气4%、氧气19.5%、氮气76.5%)的速度向高压釜中通入,并将压力调整为1MPa,以800rpm的转速搅拌而使其反应2小时。

[0116] (实施例2)

[0117] 与实施例1同样操作,制造了Au/Pd负载二氧化钛催化剂。

[0118] 实验中,向具备搅拌装置和气体导管且以Teflon(注册商标)为内衬的270ml高压釜中加入上述制造的Au/Pd负载二氧化钛催化剂1.125g、反应溶液270ml(含有0.5mM磷酸和2mM PBN(N-叔丁基- α -苯基硝酮),反应介质为水)。

[0119] 将高压釜内温度调整为10℃,将气体以150ml/分钟(氢气4%、氧气19.5%、氮气76.5%)的速度向高压釜中通入,并将压力调整为1MPa,以800rpm的转速搅拌而使其反应2小时。

[0120] (实施例3)

[0121] 与实施例1同样操作,制造了Au/Pd负载二氧化钛催化剂。

[0122] 实验中,向具备搅拌装置和气体导管且以Teflon(注册商标)为内衬的270ml高压釜中加入上述制造的Au/Pd负载二氧化钛催化剂1.125g、反应溶液270ml(含有0.5mM磷酸和4mM DMP0,反应介质为水)。

[0123] 将高压釜内温度调整为10℃,将气体以150ml/分钟(氢气4%、氧气19.5%、氮气76.5%)的速度向高压釜中通入,并将压力调整为1MPa,以800rpm的转速搅拌而使其反应2小时。

[0124] (实施例4)

[0125] 与实施例1同样操作,制造了Au/Pd负载二氧化钛催化剂。

[0126] 实验中,向具备搅拌装置和气体导管且以Teflon(注册商标)为内衬的270ml高压釜中加入上述制造的Au/Pd负载二氧化钛催化剂1.125g、反应溶液270ml(含有0.5mM磷酸和2mM DMP0,反应介质为乙醇)。

[0127] 将高压釜内温度调整为10℃,将气体以150ml/分钟(氢气4%、氧气19.5%、氮气76.5%)的速度向高压釜中通入,并将压力调整为1MPa,以800rpm的转速搅拌而使其反应2小时。

[0128] (比较例1)

[0129] 与实施例1同样操作,制造了Au/Pd负载二氧化钛催化剂。

[0130] 实验中,向具备搅拌装置和气体导管且以Teflon(注册商标)为内衬的270ml高压釜中加入上述制造的Au/Pd负载二氧化钛催化剂1.125g、反应溶液270ml(含有0.5mM磷酸,

反应介质为水)。

[0131] 将高压釜内温度调整为10℃,将气体以150ml/分钟(氢气4%、氧气19.5%、氮气76.5%)的速度向高压釜中通入,并将压力调整为1MPa,以800rpm的转速搅拌而使其反应2小时。

[0132] (比较例2)

[0133] 与实施例1同样操作,制造了Au/Pd负载二氧化钛催化剂。

[0134] 实验中,向具备搅拌装置和气体导管且以Teflon(注册商标)为内衬的270ml高压釜中加入上述制造的Au/Pd负载二氧化钛催化剂1.125g、反应溶液270ml(含有0.5mM磷酸和2mM NaBr,反应介质为水)。

[0135] 将高压釜内温度调整为10℃,将气体以150ml/分钟(氢气4%、氧气19.5%、氮气76.5%)的速度向高压釜中通入,并将压力调整为1MPa,以800rpm的转速搅拌而使其反应2小时。

[0136] 将针对以上各实施例和比较例的过氧化氢的收率等各种评价结果总结于下述表1中。

[0137] [表1]

[0138] 表1

[0139]

	分解抑制剂 (浓度)	H ₂ 反应率 (%)	H ₂ O ₂ 选择率 (%)	H ₂ O ₂ 收率 (%)
实施例1	DMPO (2mM)	63.7	63.8	40.6
实施例2	PBN (2mM)	68.7	56.9	39.1
实施例3	DMPO (4mM)	68.6	65.4	44.8
实施例4	DMPO (2mM)	92.5	40.8	37.7
比较例1	无	63.1	23.0	14.5
比较例2	Br ⁻ (2mM)	49.2	96.5	47.5

[0140] 可以由表1中所示的结果清楚地看出,使用了自由基清除剂的本发明的过氧化氢的制造方法(实施例1~4)即使不使用卤素来作为分解抑制剂,也能够以良好的效率制造过氧化氢。因此,能够抑制由于卤素的纯化必要性而导致的成本增加,确认了本发明在工业上的价值。